

На правах рукописи

**Николенко Денис Юрьевич**

**Исследование процессов коллоидного синтеза наночастиц галогенидов  
серебра и халькогенидов кадмия различной структуры и состава.**

**02.00.04 – физическая химия**



**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Черноголовка – 2009

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН

**Научный руководитель:**

Доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, профессор

Разумов Владимир Федорович

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук, профессор

Олейников Владимир Александрович,

институт биоорганической химии РАН, г. Москва

кандидат химических наук, доцент

Васильев Роман Борисович,

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**Ведущая организация:**

Центр фотохимии РАН, г. Москва

Защита состоится «2» декабря 2009 г. в 10-30 часов на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432 г. Черноголовка Московской области, Ногинского района, проспект Академика Семенова, д. 1, корпус общего назначения Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН.

Автореферат разослан «20» октября 2009 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.082.02

Доктор химических наук



Т.С. Джабиев

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000644237

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы с характерным размером в несколько нанометров, которые в литературе также называют квантовыми точками (КТ), в последнее время являются объектами пристального внимания исследователей во всем мире. В таких нанокристаллах (НК) обнаружен квантово-размерный эффект, состоящий в том, что ширина запрещенной зоны НК и энергии электронный переходов, в том числе экситонное поглощение и люминесценция, могут значительно изменяться при небольшом изменении размера НК. В ряде случаев полоса люминесценции или красная граница поглощения НК сдвигается на величину порядка 100 нм в видимой области спектра при изменении размера НК в пределах одного нм. Такие эффекты были обнаружены для наночастиц халькогенидов кадмия, галогенидов серебра и других полупроводниковых материалов. Квантово-размерный эффект находит широкое применение в наноэлектронике и нанофотонике [1,2].

Спектрально-люминесцентными характеристиками полупроводниковых НК можно управлять не только за счет изменения их размера, но и путем изменения формы и химического состава [3]. Например, НК CdSe, имеющие форму наностержней, обладают четко выраженной поляризованной люминесценцией, при этом Стоксов сдвиг зависит от соотношения аспекта [4]. Эффективным приемом управления свойствами НК является создание структур типа «ядро/оболочка». Гетеропереход в структуре «ядро/оболочка» при соответствующем подборе пары полупроводниковых материалов позволяет существенно изменять спектрально-люминесцентные свойства НК. Кроме того наращивание оболочки из полупроводникового материала с большей шириной запрещенной зоны, позволяет в ряде случаев значительно увеличить квантовый выход люминесценции и уменьшить ее деградацию, которая, как правило, обусловлена процессами окисления поверхности полупроводникового НК.

Особенно ярко квантово-размерные эффекты проявляются в случае узкого распределения НК по размерам. Более того, при величине дисперсии распределения порядка 5-7 % ширины полос экситонной люминесценции могут составлять 15-20 нм.

Одним из наиболее простых и доступных способов, позволяющих получать нанокристаллы (НК) малого размера вплоть до нескольких нанометров, являются жидкофазные методы синтеза. Наиболее перспективными являются два метода: синтез в обратных мицеллах (ОМ) типа «вода-в-масле» и коллоидный высокотемпературный синтез. Данные методы синтеза открывают широкие возможности для получения, стабилизации и изучения свойств НК. Варьируя условия проведения химических реакций в обоих методах, можно управлять не только размером НК, но и их структурой и формой. Однако управление этими процессами с целью получения требуемых НК, а тем более заданного распределения по размерам, является непростой задачей. Для ее решения необходимо детальное исследование механизмов коллоидного синтеза и выяснение факторов, определяющих размер, структуру и форму НК.

## ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Цель настоящей работы состояла в изучении процессов формирования НК различного состава, структуры, формы, с использованием растворов обратных мицелл и метода высокотемпературного коллоидного синтеза и исследование их спектрально-люминесцентных свойств.

Были сформулированы следующие задачи:

- создание лабораторной установки для высокотемпературного коллоидного синтеза, позволяющей контролировать подачу реагентов, осуществлять отбор проб, регулировать температуру синтеза,

- разработка методов получения НК халькогенидов кадмия, в том числе сферических НК CdSe, НК типа ядро/оболочка и тетраподов CdSe в процессе высокотемпературного коллоидного синтеза, а также поиск способа управления распределением по размерам получаемых НК

- разработка способов получения НК AgHal типа ядро/оболочка и НК смешанного галогенидного состава с размером в несколько нанометров на основе мицеллярного метода

- изучение спектрально-люминесцентных свойств НК AgHal, полученных в обратных мицеллах, и НК CdSe, синтезированных высокотемпературным методом; подтверждение их структуры с помощью методов электронной микроскопии и рентгено-фазового анализа.

## ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

На защиту выносятся следующие положения:

1. Содержание полностью сокристаллизующего I в смешанных НК  $\text{AgI}_x\text{Br}_{1-x}$  размером около 5 нм может значительно превышать равновесное значение, достигаемое в микрокристаллах.
2. НК AgI в ОМ за счет изменения ионного окружения могут менять свою кристаллическую модификацию.
3. Предложен способ синтеза в обратных мицеллах структур типа ядро/оболочка.
4. Разработан способ управления ростом и распределением по размерам НК в методе высокотемпературного коллоидного синтеза, основанный на контролируемом понижении температуры во время синтеза. Показано, что данный способ позволяет продлевать стадию фокусировки без добавления дополнительных реагентов
5. С использованием фокусировки за счет управляемого понижения температуры разработаны методики получения высокооднородных по размерам сферических НК CdSe, а также НК CdSe@ZnSe со структурой ядро-оболочка.
6. Предложена модификация высокотемпературного коллоидного метода позволяющая получать тетраподы CdSe с высоким кристаллографическим выходом.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ.

Возможность получать НК с содержанием примесных ионов значительно превышающих их равновесную концентрацию открывает новые возможности регулирования их свойств и создавать НК с новыми характеристиками. Это



связано с тем что на свойства полупроводниковых кристаллов существенное влияние оказывает количество внесенных примесей, а внесение их в сверхравновесных количествах может приводить к качественно новым изменениям.

Предложенный в работе способ получения в ОМ НК типа ядро/оболочка позволяет стабилизировать и улучшать свойства ядра. Это имеет большую практическую значимость, так как некоторые структуры можно получить только в ОМ.

Предложенный в работе новый способ управления ростом и распределением по размерам позволяет получать НК CdSe с дисперсией около 7% в диапазоне средних размеров 3-5 нм, что нельзя достигнуть методом пролонгированного введения реагентов. Этот подход может быть применен и для других полупроводниковых НК.

### **ЛИЧНЫЙ ВКЛАД.**

Постановка и проведение большинства экспериментов, составляющих основу диссертации, обработка полученных данных, написание научных публикаций осуществлялись автором лично или при его непосредственном участии. Все образцы для исследований были получены автором лично. Микрофотографии получены Запорожец М.А. Обсуждение и интерпретация экспериментальных результатов проводились совместно с научным руководителем и Бричкиным С.Б.

### **АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.**

Материалы диссертации докладывались на семинарах отдела нанофотоники Института проблем химической физики РАН и Центра Фотохимии, а также на 4 российских и 3 международных конференциях:

- XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2007 г.),
- Симпозиум «Нанофотоника» (Черноголовка, 2007 г.),
- XIX Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2007 г.),
- XX Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2008 г.),
- Международная летняя школа «Супрамолекулярные системы в химии и биологии» (Россия, Туапсе, 2008 г.),
- Международный форум по нанотехнологиям (Москва, 2008 г.),
- Международная конференция «Органическая нанофотоника» (Санкт-Петербург, 2009 г.).

### **ПУБЛИКАЦИИ**

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 6 тезисов докладов конференций, список которых приведен в конце автореферата.

### **ОБЪЕМ И СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ.**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (главы 3,4), выводов, списка публикаций по теме диссертации, списка цитируемой литературы, содержащего 209 наименований, и списка сокращений. Работа изложена на 108 страницах, содержит 27 рисунков.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

### Глава 1. Литературный обзор

В первой части литературного обзора излагаются общие сведения о квантово-размерных эффектах в полупроводниковых НК. Вторая часть литературного обзора посвящена химическим методам синтеза полупроводниковых НК. Подробно рассмотрены мицеллярный и высокотемпературный коллоидный методы синтеза. В третьей части литературного обзора обсуждаются свойства полупроводниковых НК в зависимости от их формы, структуры, химического состава, в том числе рассматриваются свойства НК типа «ядро/оболочка».

### Глава 2. Методика проведения эксперимента

В данной главе описаны использованные в работе материалы и их очистка, методики приготовления образцов, а также методы исследования, применяемые в работе. Описана принципиальная схема и принцип действия лабораторной установки для высокотемпературного коллоидного синтеза, позволяющей контролировать подачу реагентов, осуществлять отбор проб, регулировать температуру синтеза.

### Глава 3. Нанокристаллы галогенидов середра в обратных мицеллах

#### 3.1 Получение нанокристаллов смесового состава

Синтез НК смесового состава  $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$  проводился смешением двух мицеллярных растворов, один из которых являлся источником ионов галогена, другой - ионов серебра. Для всех мицеллярных растворов выбиралось соотношение  $W=8$ . В качестве источника ионов галогенов использовали растворы обратных мицелл, в пулах которых содержались водные растворы смесей  $\text{KBr}$  и  $\text{KI}$  в соотношении 70:30, 50:50, 30:70, 10:90 мол %. В другом мицеллярном растворе - источнике ионов серебра - содержался водный раствор  $\text{AgNO}_3$ .

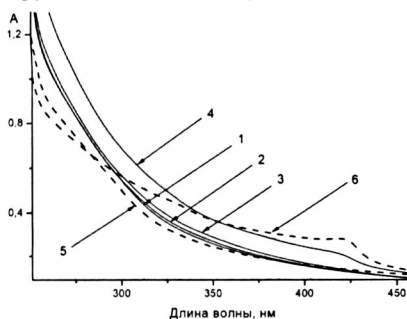


Рис. 1. Спектры поглощения мицеллярных растворов при  $W=8$ : смесевые НК, через 1 ч после смешения исходных растворов: 1 -  $\text{AgBr}_{0.7}\text{I}_{0.3}$ ; 2 -  $\text{AgBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ ; 3 -  $\text{AgBr}_{0.3}\text{I}_{0.7}$ ; 4 -  $\text{AgBr}_{0.1}\text{I}_{0.9}$ ; 5 -  $\text{AgBr}$ ; 6 -  $\text{AgI}$ .

Спектры поглощения результирующих мицеллярных растворов, получаемых после смешения мицеллярных растворов содержащих ионы серебра и галогенов, при синтезе смесевых НК  $\text{AgBr}_{0.7}\text{I}_{0.3}$  (Рис.1. спектр 1) и  $\text{AgBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$  (Рис. 1. спектр 2) практически идентичны между собой и сходны со спектром поглощения мицеллярного раствора чистого  $\text{AgBr}$  (Рис.1 спектр 5). Пик в области 420 нм, характерный для экситонного поглощения индивидуального кристаллического  $\text{AgI}$  (Рис.1. спектр 6), полностью отсутствует даже при длительном выдерживании образца (до 174 часов). Можно заключить, что в обоих рассмотренных случаях получены однородные смесевые НК. Напротив, в спектрах поглощения мицеллярного раствора НК  $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$ , для получения

которого использовали смесь KBr и KI в соотношении 10:90 мол. % (Рис.1. спектр 4), явно присутствует экситонная полоса поглощения AgI. Это свидетельствует об образовании отдельной кристаллической фазы иодида серебра.

В спектрах поглощения НК  $\text{AgBr}_x\text{I}_{1-x}$  состава 30:70 (рис.1, спектр 3) на начальных этапах также отсутствует поглощение в области 420 нм. Это говорит о том, что происходит сокристаллизация AgBr и AgI в однородные НК состава  $\text{AgBr}_{0,3}\text{I}_{0,7}$ . При дальнейшем выдерживании образца через 90 мин начинает появляться поглощение индивидуальной фазы кристаллического AgI. Это означает, что по мере увеличения размера НК претерпевают внутреннюю перестройку, приводящую к выделению индивидуальной фазы AgI, вероятно, в виде доменов в составе основного НК.

Таким образом, на начальных этапах синтеза, при малых размерах НК, могут быть получены смесевые НК сверхравновесного состава  $\text{AgBr}_{0,3}\text{I}_{0,7}$ . Следовательно иодид встраивается в НК AgBr малого размера в количестве вплоть до 70 мол. %, что значительно превышает равновесное количество примесного иодида для микрокристаллов [5]. Это можно объяснить тем, что в НК малого размера значительная часть ионов находится на поверхности и чем меньше кристалл, тем больше примесных ионов может встроиться в решетку, не изменяя ее структуру. Простая оценка показывает что для НК AgBr порядка 5 нм с учетом доли поверхностных ионов возможно заместить около 70% ионов Br на ионы I.

### 3.2. Синтез НК типа ядро – оболочка

Синтез НК типа ядро-оболочка  $\text{AgI}@\text{AgBr}$  проводили в два этапа. На первом этапе были приготовлены НК AgI в избытке ионов серебра смешением двух мицеллярных растворов с  $\text{AgNO}_3$  и с KI (Рис.2). На втором этапе синтеза к мицеллярному раствору с НК AgI через 20 мин добавляется мицеллярный раствор, содержащий KBr ( $[\text{AgNO}_3]=[\text{KI}]+[\text{KBr}]$  и  $[\text{KI}]=[\text{KBr}]$ ). В результате смешения оптическая плотность смеси резко уменьшается за счет разбавления (рис.2, спектры 3 и 4), однако и в дальнейшем также наблюдается ее некоторое падение со временем (рис.2, спектры 4 – 6). Такое поведение спектров означает, что общее количество НК в растворе остается неизменным, а постепенное уменьшение интенсивности экситонного поглощения AgI, свидетельствует о формировании и росте оболочки из AgBr. Кроме того, длинноволновый сдвиг экситонного пика НК AgI прекращается после добавления раствора с KBr (Рис.2. спектры 4 – 6),

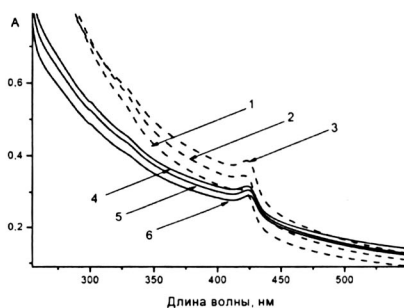


Рис. 2. Спектры поглощения мицеллярных растворов, содержащих НК AgI через 1 (1), 5 (2), 20 мин (3) после смешения растворов с  $\text{AgNO}_3$  и KI и через 1 (4), 10 (5), 40 мин (6) после добавления мицеллярного раствора с KBr.

то есть размер НК AgI стабилизируется, что дополнительно свидетельствует о получении структуры типа ядро-оболочка AgI@AgBr.

Аналогичным образом были получены структуры ядро – оболочка AgBr@AgI. Для получения ядра (НК AgBr) в избытке ионов серебра были смешаны растворы ОМ с AgNO<sub>3</sub> и KBr. Через 30 мин к смеси добавили мицеллярный раствор с KI. Спектры поглощения полученного мицеллярного раствора представлены на рис. 3.

Видно, что общая оптическая плотность не изменяется, т.е. можно считать, что количество частиц также остается неизменным. Оптическая плотность в области поглощения бромида (рис.3, спектр 4) постепенно падает, что свидетельствует об образовании оболочки из AgI на бромиде. Это может быть связано с тем, что формируется новый спектр поглощения соответствующий гетеропереходу AgI/AgBr.

Полученные структуры типа ядро-оболочка AgI@AgBr и AgBr@AgI были сформированы при использовании  $\gamma$ -модификации НК AgI, имеющих кубическую кристаллическую решетку. Формирование подобных структур при использовании  $\beta$ -модификации НК AgI, имеющей гексагональную структуру решетки, не наблюдается из-за несоответствия типов кристаллических решеток ядра и оболочки.

### 3.3. Перекристаллизация НК AgHal

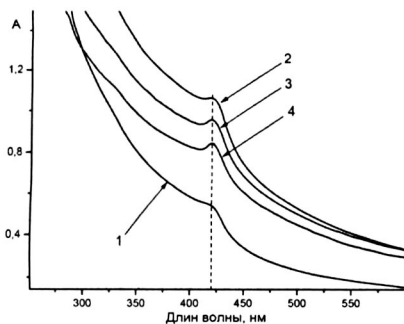


Рис. 4. Спектры поглощения мицеллярного раствора с НК AgI в условиях смены избыточных ионов: 1 – при двукратном избытке ионов серебра; 2 – при эквимольном соотношении; при полуторном (3) и двукратном (4) избытке иодид-ионов.

Условием существования различных фаз AgI является избыток соответствующих ионов ( $\beta$ -AgI в избытке I<sup>-</sup>-ионов,  $\gamma$ - AgI в избытке Ag<sup>+</sup>-ионов). Иногда в процессе синтеза

необходимо изменить тип избыточного иона (например, при получении НК ядро – оболочка  $\beta$ -AgI/AgBr). Для выяснения вопроса о возможных структурных изменениях в НК в условиях такой смены избыточного иона были проведены дополнительные эксперименты.

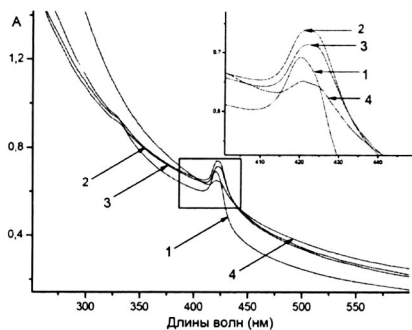


Рис. 5. Спектры поглощения мицеллярного раствора с НК AgI в условиях смены избыточных ионов: 1 – при двукратном избытке иодид-ионов; 2 – при эквимольном соотношении; при полуторном (3) и двукратном (4) избытке ионов серебра.

$\gamma$ - в  $\beta$ -фазу. В результате наложения эффектов от действия этих механизмов положение пика не меняется.

Таким образом, НК  $\gamma$ -AgI могут перекристаллизовываться в  $\beta$ -фазу. Закономерно предположить, что возможна перекристаллизация в обратном направлении. После смены избытка иодид-ионов, в котором были синтезированы НК, на избыток ионов серебра в спектре экситонного поглощения появляется плечо на 5 нм более длинноволновое, а сама полоса поглощения уширяется в  $\sim 2$  раза (рис. 5). Это свидетельствует о перекристаллизации НК AgI из  $\beta$ - в  $\gamma$ -фазу.

Таким образом, на примере галогенидов серебра показано, что синтез в растворах ОМ применим для получения не только простых, но и смесевых НК, а также НК типа ядро/оболочка. Однако, полупроводники, полученные в ОМ, обычно обладают низкой кристалличностью и слабой люминесценцией при комнатной температуре из-за большого количества дефектов. Решить эти проблемы можно с помощью отжига НК при высоких температурах. Мицеллярные растворы невозможно нагреть до температур, необходимых для отжига большинства полупроводниковых НК, тогда как высокотемпературный метод синтеза позволяет проводить синтез при температурах вплоть до  $360^\circ\text{C}$  благодаря использованию органических растворителей и органометаллических предшественников.

На рис. 4 приведены спектры поглощения НК AgI, синтезированных в условиях смены избытка ионов серебра на избыток иодид-ионов. Обычно в образцах НК AgI в течение нескольких часов наблюдается рост наночастиц за счет оствальдовского созревания и соответствующий батохромный сдвиг экситонного пика поглощения. Однако, в данном случае положение пика экситонного поглощения со временем не меняется, что выглядит как стабилизация размера НК. Следует учесть, что пик  $\gamma$ -AgI сдвинут на 5 нм в длинноволновую область относительно  $\beta$ -AgI. Поэтому данный эффект можно интерпретировать как действие двух механизмов: рост НК AgI и их одновременная перекристаллизация из

## 4.2. Высокотемпературный синтез наночастиц

### 4.2.1. Получение сферических НК CdSe

Метод высокотемпературного коллоидного синтеза заключается во введении холодного (при комнатной температуре) раствора селена в триоктилфосфине (TOP-Se) в горячий (при 300°C) раствор диметил кадмия ( $\text{CdMe}_2$ ) в триоктилфосфин оксиде (ТОПО) [6] (рис. 6). Синтез НК проводится в реакционном сосуде в атмосфере аргона. После впрыска TOP-Se происходит лавинообразное зародышеобразование, которое переходит в режим роста, при котором скорость роста меньших по размеру частиц выше, чем скорость роста частиц, имеющих больший размер. В результате распределение НК по размерам сужается (режим «фокусировки»). По мере расходования реагентов, включается механизм оствальдовского созревания, приводящий к уширению распределения частиц по размерам («расфокусировка»).

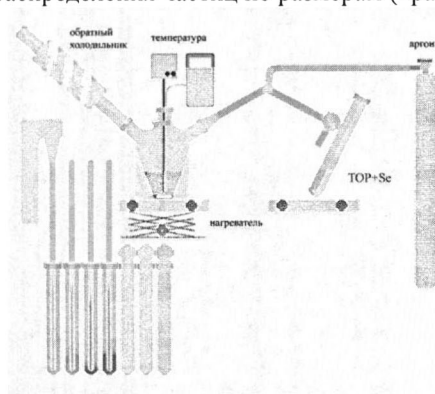


Рис. 6 Принципиальная схема экспериментальной установки высокотемпературного синтеза.

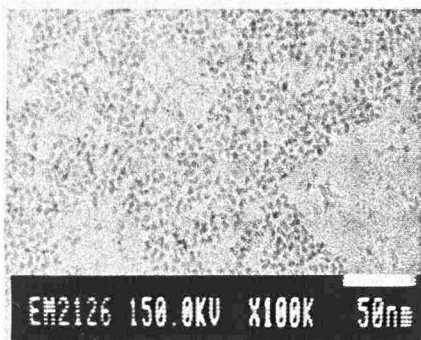


Рис. 8 ПЭМ микрофотография НК CdSe, полученных в конце синтеза.

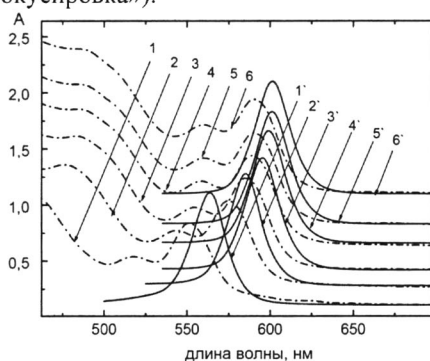


Рис. 7. Нормированные спектры поглощения (1-6) и флуоресценции (1'-6) образцов с НК CdSe, отобранные на разных этапах синтеза: 1, 1'-30 сек ( $\lambda_{ex}=400$  нм); 2, 2'-50 сек ( $\lambda_{ex}=425$  нм); 3, 3'-1 мин 20 сек ( $\lambda_{ex}=435$  нм); 4, 4'-2 мин 20 сек ( $\lambda_{ex}=435$  нм); 5, 5'-4 мин 20 сек ( $\lambda_{ex}=435$  нм); 6, 6'-8 мин ( $\lambda_{ex}=435$  нм).

На рис.7 представлены спектры поглощения (сплошные линии) и флуоресценции (прерывистые линии) НК CdSe, полученных через различные промежутки времени после начала синтеза. Как спектры поглощения, так и спектры флуоресценции проявляют ярко видимый батохромный сдвиг, что свидетельствует о непрерывном росте НК. Положение длинноволновой полосы поглощения НК CdSe позволяет оценить размер частиц в отобранных пробах [7] — он изменяется от 3,1 до 4,2 нм. Четкая

колебательная структура полос в спектрах поглощения и узкие симметричные полосы спектров флуоресценции позволяют предположить, что полученные НК имеют высокую однородность по размерам.

На рис. 8 показана микрофотография НК CdSe, полученных через 8 минут синтезам (рис.7 кривая 6). Дисперсионный анализ, выполненный на основе электронной микрофотографии (рис 8), показывает, что средний размер НК, составляет 4,2 нм, что хорошо согласуется с оценкой размера на основе спектральных данных. Полученные НК действительно имеют высокую степень однородности по размерам, с отклонением от среднего около 10%.

#### 4.2.2. Влияние температуры на синтез CdSe.

Для получения НК CdSe с отклонением от среднего размера < 10% необходимо поддержание режима фокусировки в течение всего времени синтеза. Для этого в течение синтеза нужно поддерживать пересыщение реакционной смеси на определенном уровне.

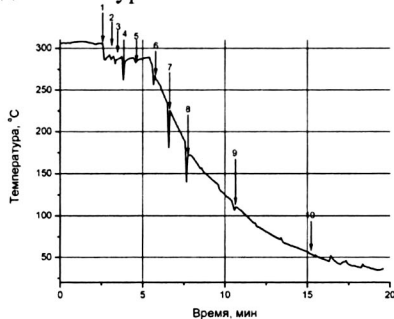


Рис. 9. Профиль изменения температуры во время синтеза: 1 - введение Se; 2-10 - моменты отбора проб.

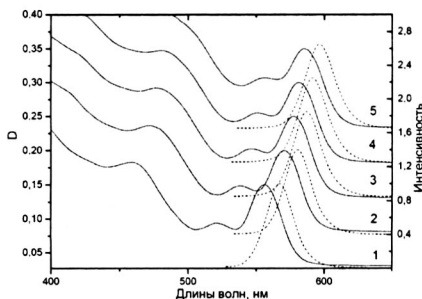


Рис. 10. Спектры поглощения и флуоресценции НК CdSe через: 1 – 35 сек, 2 – 1 мин, 3 – 5 мин, 4 – 8 мин, 5 – 20 мин после начала синтеза.

Единственный способ, используемый в литературе, заключается в дополнительном введении реагентов в процессе синтеза, что приводит к получению высокооднородных НК. Однако этот прием хорошо работает для получения НК среднего размера более 5 нм. Для получения однородных НК с размерами менее 5 нм в данной работе предложено поддерживать пересыщение за счет контролируемого уменьшения температуры.

На рис. 11 представлены зависимости FWHM (FWHM- ширина полосы на полувысоте) флуоресценции и размера НК CdSe от времени синтеза при постоянной и контролируемой температуре. Средний размер частиц оценивался по спектрам поглощения и флуоресценции, как описано в [8]. FWHM пиков поглощения и флуоресценции полупроводниковых НК непосредственно связаны с распределением частиц по размеру [9]. Для синтеза при постоянной температуре распределение НК по размерам сужается в течение 2 минут после начала синтеза (Рис.11, кривая 1), в то время как средний размер увеличивается (Рис.11. кривая 3). Следовательно, в течение первых двух минут происходит «фокусировка» распределения по размерам: частицы растут в условиях

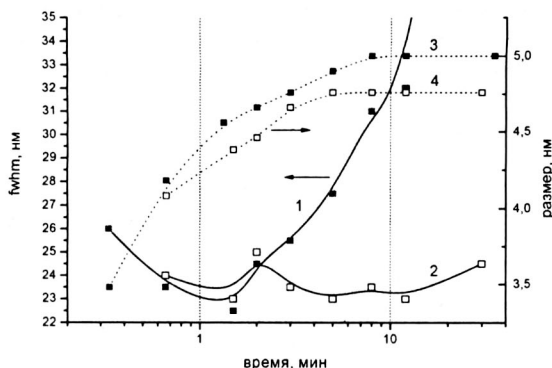


Рис 11. Зависимость ширины полосы флуоресценции на полувысоте (FWHM) при различных температурных режимах от времени синтеза: 1 – синтез при постоянной температуре, 2 – синтез в условиях управляемого профиля температуры. Зависимость среднего размера НК от времени при различных температурных режимах: 3 – при постоянной температуре, 4 – в условиях управляемого профиля температуры.

сильного пересыщения, когда размер критического зародыша ( $r_k$ ) гораздо меньше среднего размера частиц. После двух минут синтеза средний размер НК продолжает увеличиваться, а распределение по размерам начинает уширяться. По мере расходования реагентов  $r_k$  становится близок или равен среднему размеру образовавшихся частиц. При этом, частицы, размер которых меньше  $r_k$ , начинают растворяться, а частицы с размерами больше  $r_k$  продолжают расти. В результате происходит уширение распределения частиц по размерам. Таким

образом, кривую 1 на рис. 11 можно условно разделить на две части: в течение первых двух минут наблюдается режим «фокусировки», а затем начинается «расфокусировка» распределения по размерам. Для того чтобы остаться в режиме фокусировки можно ввести дополнительное количество реагентов. Это приведет к тому, что режим фокусировки сохранится, но резко изменится средний размер частиц.

Для того, чтобы избежать уширения функции распределения НК по размерам и при этом не вызвать резкого увеличения среднего размера НК, мы предложили начать понижение температуры в момент, когда  $r_k$  приближается к среднему размеру частиц и начинается «расфокусировка». Размер критического зародыша в таком случае начнет уменьшаться. В результате все частицы будут продолжать расти и, следовательно, распределение по размерам будет сужаться.

Была проведена серия экспериментов, в которых температура во время синтеза менялась определенным образом, при этом все остальные параметры, такие, как состав смеси, концентрации исходных реагентов и начальная температура синтеза оставались неизменными.

На рис. 9 показана одна из зависимостей температуры от времени синтеза, стрелками показаны моменты введения источника TOP-Se и отбора проб. Видно, что после введения источника селена температура смеси скачком понижается с 300°C до 290°C. Контролируемое охлаждение начинается через 2 мин после начала синтеза.



На рис. 10 показаны спектры оптического поглощения и флуоресценции НК CdSe, взятых из реакционного сосуда через различные промежутки времени после начала синтеза в условиях контроля температуры. Пики поглощения со временем смещаются в красную область, что свидетельствует об увеличении среднего размера НК. FWHM полос флуоресценции составляет около 25 нм, что соответствует коэффициенту вариации размеров менее 10%.

Зависимости FWHM и размера частиц от времени синтеза при таком изменении температуры приведены на рис. 11 (кривые 2 и 4). На начальном этапе синтеза (до 2-х минут) кривые 1 и 2 практически совпадают, в то время как на следующем этапе они начинают существенно отличаться. В условиях изменяющейся температуры (кривая 2) FWHM со временем уменьшается, то есть, распределение НК по размерам сужается - наночастицы растут в режиме «фокусировки».

На рис.12 показана микрофотография кристаллических наночастиц CdSe, полученных в результате

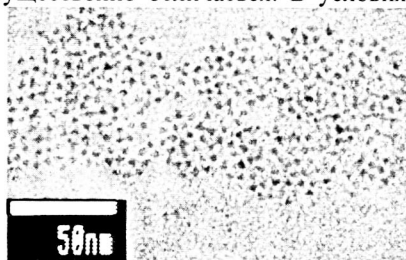


Рис. 12 ПЭМ-микрофотография частиц, полученных с помощью контролируемого охлаждения.

неизотермического синтеза, которая демонстрирует однородность по размеру НК (коэффициент вариации 7%). Размер частиц при этом составляет 4 нм. Несмотря на то, что ближе к концу синтеза режим роста наночастиц постепенно переходит в условия оствальдовского созревания (наблюдается некоторое увеличение ширины полосы), такой метод позволяет получать высокооднородные наночастицы малых размеров.

#### 4.2.3. Получение НК CdSe@ZnSe

Известно, что наращивание на НЧ с узкой запрещенной зоной оболочки из другого полупроводника с более широкой запрещенной зоной перспективно для улучшения характеристик НЧ. Выбранная нами структура CdSe@ZnSe является очень перспективной по своим свойствам, однако до последнего времени не было эффективных методов ее получения, и только недавно появилась работа, в которой был предложен новый относительно простой метод, который мы и взяли за основу в нашей работе.

Во-первых, ZnSe имеет более широкую запрещенную зону, чем материал ядра - CdSe. Во-вторых, для эпитаксиального наращивания оболочки важную роль играет близость значений параметров решетки ядра и оболочки. В данном случае параметры решетки ZnSe отличаются от параметров решетки CdSe на 6,3%, что несколько выше значения для решетки CdS (3,9%), но значительно ниже, чем у ZnS (10,6%). Наконец, синтез может быть проведен в избытке Se, при этом отпадает необходимость промежуточной операции отмывки образца с ядрами CdSe от избытков реагентов-предшественников. Это делает данную методику значительно проще, практически одностадийной, и перспективной для использования при изготовлении таких НК в массовом производстве.

На первом этапе были получены ядра требуемого размера в избытке предшественников селена - НЧ CdSe. Для получения ядер мы использовали метод управляемого понижения температуры, изложенный выше. На втором этапе в этот же реакционный сосуд впрыскивается раствор стеарата цинка.

На рис.14 представлены спектры поглощения НК как в процессе роста ядер CdSe, так и по мере наращивания оболочки ZnSe. В процессе роста ядер CdSe пик экситонного поглощения НК сдвигается bathochromно, демонстрируя постепенный рост. После добавления цинка положение длинноволнового пика поглощения стабилизируется, то есть рост частиц прекращается, что косвенно свидетельствует об образовании защитной оболочки.

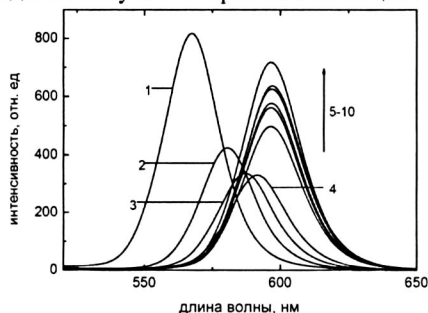


Рис. 13. Спектры флуоресценции образцов с НЧ CdSe и CdSe@ZnSe, отобранных на разных этапах синтеза: синтез ядра CdSe- 1- 20 сек ( $\lambda_{ex}=460$  нм); 2-40 сек ( $\lambda_{ex}=470$  нм); 3-1 мин ( $\lambda_{ex}=480$  нм); 4-2 мин ( $\lambda_{ex}=490$  нм); 5-4 мин ( $\lambda_{ex}=490$  нм); наращивание оболочки ZnSe-6-5 мин ( $\lambda_{ex}=490$  нм); 7-8 мин ( $\lambda_{ex}=490$  нм); 8-9 мин ( $\lambda_{ex}=490$  нм); 9-11 мин ( $\lambda_{ex}=490$  нм); 10- 15 мин ( $\lambda_{ex}=490$  нм).

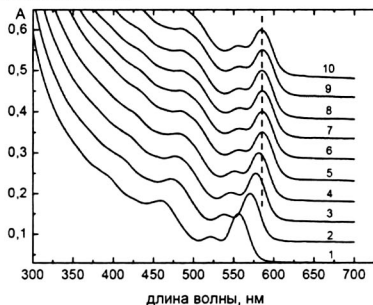


Рис. 14. Нормированные спектры поглощения образцов с НЧ CdSe и CdSe/ZnSe, отобранных на разных этапах синтеза: синтез ядра CdSe- 1- 20 сек; 2-40 сек; 3-1 мин; 4-2 мин; 5-4 мин; наращивание оболочки ZnSe-6-5 мин; 7-8 мин; 8-9 мин; 9-11 мин; 10- 15 мин.

После добавления стеарата цинка наблюдается изменение поведения спектров флуоресценции (рис. 13): bathochromный сдвиг прекращается и постепенное уменьшение интенсивности пика в процессе роста ядерных частиц CdSe сменяется его заметным ростом при наращивании оболочки ZnSe. Таким образом, полученная оболочка из ZnSe приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции. FWHM флуоресценции составляет 23 нм, что соответствует распределению НЧ по размерам около 5%, а их средний размер, оцененный из положения пика составляет величину около 4 нм. Расчетная толщина оболочки ZnSe примерно равна 1 нм.

Для проверки эффективности полученной оболочки с точки зрения защиты от окисления были записаны спектры поглощения нескольких проб через две недели после синтеза. Оказалось, что оболочка ZnSe действительно замедляет процесс деградации флуоресценции.

#### 4.2.4. Высокотемпературный синтез тетраподов CdSe

На оптические свойства НК влияет не только анизотропия по составу (смесевые кристаллы, ядро-оболочка), но и анизотропия формы.

Среди анизотропных наноструктур, получаемых на сегодняшний день наиболее интересными являются тетраподы, которые перспективны для конструирования более сложных структур и использования в солнечных батареях, [1,2,10].

Основой для формирования подобных структур является наличие у соединения двух кристаллических модификаций - вюрцита и сфалерита. Для контролируемого получения тетраподов необходимо знать условия формирования обеих структурных фаз.

В нашей работе для получения тетраподов использовались стеариновая кислота и гексадециламина (HDA) в качестве координирующих добавок. Оксид кадмия CdO с чистой стеариновой кислотой или со смесью стеариновой кислоты, гексадециламина (HDA) и ТОПО нагревали до 200°C и после полного растворения оксида добавляли TOP-Se. Синтез проводили в течение 30 минут.

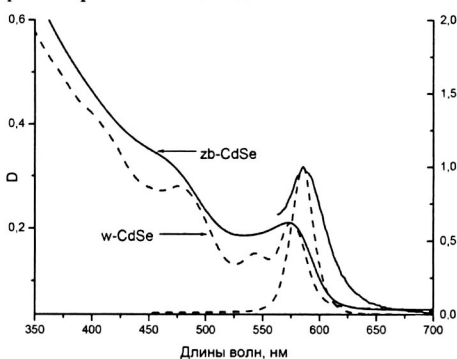


Рис. 15 Спектры оптического поглощения и флуоресценции НК CdSe синтезированных в чистой стеариновой кислоте (чёрная линия) и в смеси ТОПО и стеариновой кислоты.

Спектры поглощения и флуоресценции образцов сферических НК CdSe, один из которых получен в чистой стеариновой кислоте (zb-CdSe), а другой в смеси стеариновой кислоты, ТОПО, HDA (w-CdSe) приведены на рисунке 15.

Электронные микрофотографии этих двух образцов позволили определить средний размер частиц и их распределение по размерам (рис. 16). Средний размер НК в обоих образцах около 3,5 нм, при этом дисперсия распределения по размерам составляет 15% и 7% для НК полученных в чистой стеариновой

кислоте и НК, полученных в стандартной смеси лигандов (ТОПО, HDA, SA), соответственно.

На рисунке 16 также приведены дифрактограммы синтезированных НК. Видно, что синтез НК в чистой стеариновой кислоте позволяет получить чистую фазу сфалерита zb-CdSe, в то время как в смеси стеариновой кислоты, ТОПО, HDA формируются НК с кристаллической решеткой вюрцита w-CdSe. Отличие данного синтеза от синтеза, описанного в статье [11], состояло в использовании HDA (помимо SA+ТОПО) для получения чистой фазы вюрцита, при этом было показано, что «старить» (т.е. выдерживать при комнатной температуре в течение суток) исходную смесь нет необходимости. Это позволяет сократить время синтеза.

Возможность создания условий для роста НК либо одной, либо другой фазы необходима для получения тетраподов. Синтез тетраподов был проведен в два этапа.

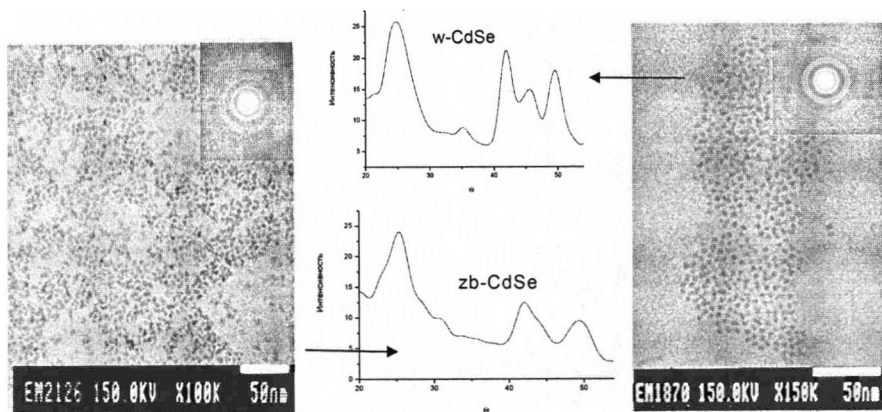


Рис. 16 микрофотография НК CdSe полученных: а) в смеси ТОРО стеариновой кислоты и гексадециламина, б) в чистой стеариновой кислоте.

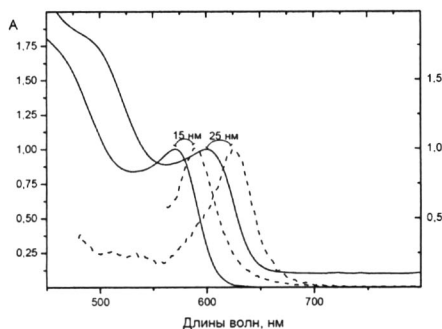


Рис. 26 Спектры оптического поглощения и флуоресценции сферических и тетраподов CdSe.

На первом этапе были получены сфалеритовые НК CdSe в чистой стеариновой кислоте с размером 3,5 нм (в то время как в статье [11] использовали зародыши с размером 5,5 нм), которые затем были использованы в качестве ядер тетраподов. Полученные частицы zb-CdSe были отмыты от непрореагировавших предшественников и перенесены в смесь лигандов, способствующую росту НК со структурой вюрцита. Для наращивания отростков в смесь было добавлено дополнительно

необходимое количество предшественников Cd и Se для наращивания вюрцитовых отростков.

Спектр сфалеритовых наночастиц не изменяется при перенесении их в стандартную смесь лигандов. После добавления дополнительных реагентов наблюдается батохромный сдвиг пика поглощения с 590 до 600 нм. Такое поведение свидетельствует о росте частиц. Форма спектра при этом изменяется незначительно, что свидетельствует о росте уже имеющихся частиц и при этом нового зародышеобразования не происходит. Результаты просвечивающей микроскопии позволили приписать этот новый спектр тетраподам с толщиной отростков 4 нм.

В то же время в работе [11] после добавления дополнительных реагентов наблюдался гипсохромный сдвиг спектра поглощения от 650 до 590 нм. Авторы объяснили такое поведение образованием новых структур.

Косвенным признаком формирования частиц несферической формы является разница положений первого пика поглощения и положения пика излучения НК. Для сферических частиц, полученных на первом этапе синтеза, эта разница составляет всего 10-15 нм, в то время как после проведения второго этапа синтеза она превышает 15 нм (рис 26). Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что в нашем случае также образовались частицы несферической формы.

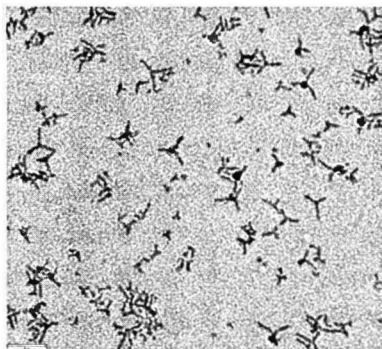


Рис 17. Микрофотография тетраподов CdSe.

Подтверждением этому предположению служат микрофотографии синтезированных частиц (рис. 17). Видно, что несферические частицы имеют форму тетраподов с толщиной отростков в среднем 4 нм, при этом частиц имеющих сферическую форму практически нет, что говорит о высоком кристаллографическом выходе.

## Выводы

1. На основе анализа спектров поглощения мицеллярных растворов содержащих смесевые нанокристаллы  $\text{AgI}_x\text{Br}_{1-x}$  размером около 5 нм показано, что содержание полностью сокристаллизуемого I может достигать 70%, что значительно превышает равновесное значение, достигаемое в микрокристаллах, благодаря большому отношению поверхностных атомов к объему.
2. Впервые в обратных мицеллах получены нанокристаллы типа ядро/оболочка  $\text{AgI}@\text{AgBr}$  и  $\text{AgBr}@\text{AgI}$  и показано что важную роль играет соответствие типов кристаллических структур.
3. Показано, что при создании в ионном окружении нанокристаллов AgI в обратных мицеллах избытка ионов  $\text{Ag}^+$  происходит фазовое превращение  $\gamma \rightarrow \beta$ , а при избытке ионов  $\text{I}^-$  - фазовый переход  $\beta \rightarrow \gamma$ , что обнаруживается по изменению спектров поглощения нанокристаллов AgI.
4. Предложен новый способ управления ростом и распределением по размерам нанокристаллов CdSe в методе высокотемпературного коллоидного синтеза. Показано что с помощью управляемого понижения температуры во время синтеза можно продлевать стадию фокусировки без добавления дополнительных реагентов
5. С использованием фокусировки за счет управляемого понижения температуры разработаны методики получения высокооднородных по

размерам сферических нанокристаллов CdSe, а также CdSe@ZnSe со структурой ядро-оболочка

6. Предложена модификация высокотемпературного коллоидного метода, позволяющая получать тетраподы CdSe с высоким кристаллографическим выходом

**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

#### **Статьи**

1. Бричкин С. Б., Спирин М. Г., Николенко Л. М., Николенко Д. Ю., Гак В. Ю., Иванчихина А. В., Разумов В. Ф.. Применение обратных мицелл для синтеза наночастиц. // Хим. Выс. Энергий. 2008. Т. 42. № 4. С.14-20.
2. Николенко Д. Ю., Бричкин С. Б., Разумов В. Ф.. Синтез нанокристаллов AgHal смешанного состава в обратных мицеллах. // Хим. Выс. Энергий. 2008. Т. 42. № 4. С.347-352.
3. Николенко Д.Ю., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Мицеллярный синтез AgGal-наночастиц различной структуры // Сборник статей XIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2007 г., Выпуск №1, с. 491-494
4. Николенко Д.Ю., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Неизотермический коллоидный синтез CdSe // Российские нанотехнологии. Том 4, №11– 12, 2009.

#### **Тезисы**

1. Николенко Д.Ю., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Мицеллярный синтез AgGal-наночастиц различной структуры // Тезисы XIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик. 2007, С.168
2. Николенко Д.Ю., Бричкин С.Б., Любимова Г.Н. Особенности получения НК AgHal смешанного состава в обратных мицеллах, // Тезисы симпозиума «Нанопотоника», Черноголовка 2007, С.135.
3. Гак В.Ю., Николенко Д.Ю., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Исследование динамики люминесценции наночастиц селенида кадмия // Тезисы XIX Симпозиума «Современная химическая физика», Туапсе 2007, С.120.
4. Николенко Д.Ю., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Формирование смешанных полупроводниковых наночастиц в мицеллярных системах. // Тезисы XIX Симпозиума «Современная химическая физика», Туапсе 2007, С.133.
5. Николенко Д. Ю., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Новая модификация высокотемпературного синтеза наночастиц CdSe. //XX Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 14 – 27 сентября, 2008. С. 58-59.
6. Гак В.Ю., Николенко Д.Ю., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Синтез наночастиц селенида кадмия. // Международный форум по нанотехнологиям. 3-5 декабря 2008 года. Сборник тезисов докладов. Т.1. С. 147.
7. Nikolenko D. Yu., Brichkin S. B., Razumov V. F.. Synthesis of nearly monodisperse CdSe quantum dots. // International Summer School “Supramolecular systems in Chemistry and Biology”, Russia, Tuapse, Avtotranspotnik Rossiji, September 28–October 2, 2008. Book of abstracts. Tuapse, 2008. P. 104.

8. Brichkin S.B., Spirin M.G., Nikolenko D.Yu., Gak V.Yu., Razumov V.F. Obtaining, properties and perspectives of colloidal quantum dots. // International conference "Organic nanophotonics", Russia, St. Petersburg, June 21-28, 2009. Book of abstracts. P. 164.
9. Gak V.Yu., Nikolenko D.Yu., Brichkin S.B., Razumov V.F., Zaporozhets M.A. A comparison of photophysical properties of cadmium chalcogenide nanoparticles synthesized by various method. // International conference "Organic nanophotonics", Russia, St. Petersburg, June 21-28, 2009. Book of abstracts. P. 186.

### Цитируемая литература

1. Huynh W. U., Peng X. G. & Alivisatos A. P. CdSe Nanocrystal Rods/Poly(3-hexylthiophene) Composite Photovoltaic Devices. // *Adv. Mater.*, 1999, V.11. №11. P.923-927.
2. Huynh W. U., Dittmer J. J., Alivisatos A. P. Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells. // *Science*, 2002, V.295. P.2425-2427.
3. Nirmal M., Norris D. J., Kuno M., Bawendi M. G., Efros A. L. & Rosen M. Observation of the "Dark Exciton" in CdSe Quantum Dots. // *Phys. Rev Lett.*, 1995, V.75. №20. P.3728-3731.
4. Hu J. T., Li L. S., Yang W. D., Manna L., Wang L. W., Alivisatos A. P. Linearly Polarized Emission from Colloidal Semiconductor Quantum Rods. // *Science*, 2001, V.292. P.2060-2063.
5. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. С. 672.
6. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, V.115. №19. P.8706-8715.
7. Wei S.H., Zhang S. B., Zunger A. First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys. // *J. Appl. Phys.*, 2000, V.87. P.1304-1311
8. Mikulec F.V., Kuno M., Bennati M., Hall D.A., Griffin R.G., Bawendi M. G., Organometallic Synthesis and Spectroscopic Characterization of Manganese-Doped CdSe Nanocrystals. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, V.122, №11. P.2532-2540.
9. Peng X., Wickham J., Alivisatos A.P., Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, V.120. №21. P.5343-5344
10. Sun B., Marx E., Greenham N. C., Photovoltaic Devices Using Blends of Branched CdSe Nanoparticles and Conjugated Polymers. // *Nano Lett.*, 2003, V.3. №7. P.961-963.
11. Li Y., Zhong H., Li R., Zhou Y., Yang C., Li Y., High-Yield Fabrication and Electrochemical Characterization of Tetrapodal CdSe, CdTe, and CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> Nanocrystals. // *Adv. Funct. Mater.*, 2006, V.16. №13. P.1705-1716

Для заметок



Для заметок

Для заметок

---

Заказ № 180-а/09/09 Подписано в печать 29.09.2009 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1

---



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30  
*[www.cfr.ru](http://www.cfr.ru) ; e-mail: [info@cfr.ru](mailto:info@cfr.ru)*

$$10 =$$